

(54) PRODUCTION OF HIGH-PURITY SILICA

(11) 2-145419 (A) (43) 4.6.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-299692 (22) 29.11.1988
 (71) KOUJIYUNDO SILICON K.K. (72) MASAKATSU TAKEGUCHI(2)
 (51) Int. Cl.⁵. C01B33/18

PURPOSE: To obtain powdery high-purity silica, having a desired particle size and suitable as a raw material, etc., for quartz glass used in electronic materials in good yield without requiring a pulverization step by mixing two or more kinds of silicon halides and then hydrolyzing the resultant mixture with pure water.

CONSTITUTION: Silicon halides selected from SiCl_4 , HSiCl_3 and H_2SiCl_2 , etc., are mixed and the resultant mixture is then added to pure water and subjected to hydrolytic reaction in an inert gas atmosphere. The obtained reaction product is subsequently dehydrated, dehydrochlorinated and dried to afford silica powder without requiring pulverization. Thereby, the particle size of the resultant silica powder can be changed without varying the mixing ratio of the silicon halides. For example, when the SiCl_4 is mixed with HSiCl_3 and used, the particle diameter of the formed silicon particles is gradually reduced with increasing amount of the HSiCl_3 .

(54) PRODUCTION OF HIGH-PURITY SILICA

(11) 2-145420 (A) (43) 4.6.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-299693 (22) 29.11.1988
 (71) KOUJIYUNDO SILICON K.K. (72) MASAKATSU TAKEGUCHI(2)
 (51) Int. Cl.⁵. C01B33/18

PURPOSE: To obtain powdery high-purity silica having a particle diameter optimum as a quartz glass raw material for electronic materials in good yield without requiring a pulverization step by hydrolyzing a silicon halide in the presence of high-purity fine powdery silica in pure water.

CONSTITUTION: High-purity fine powdery silica having $\leq 150\mu\text{m}$ particle diameter is predispersed in a silicon halide (e.g. silicon tetrachloride or trichlorosilane) and added to pure water to carry out hydrolytic reaction or the silicon halide is dispersed in pure water containing high-purity fine powdery silica, having $\leq 150\mu\text{m}$ particle diameter and dispersed therein to carry out the hydrolytic reaction. The amount of the added silica fine powder is preferably 3-10wt.% based on the silicon halide. The resultant reaction product is then dehydrated and dried to afford high-purity silica powder having a uniform particle diameter without requiring a pulverization step. If the particle diameter of the added high-purity silica fine powder is larger than $150\mu\text{m}$, the size of the formed silica particles is coarsened.

(54) PRODUCTION OF FINE COPPER OXIDE POWDER

(11) 2-145422 (A) (43) 4.6.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-296727 (22) 24.11.1988
 (71) DOWA MINING CO LTD (72) MITSUO ABUMIYA(3)
 (51) Int. Cl.⁵. C01G3/02

PURPOSE: To obtain fine copper oxide powder useful as a superconducting material by dissolving high-purity copper in nitric acid, neutralizing the resultant copper nitrate solution with an ammonium salt, washing the formed fine primary particles with water, drying and calcining the washed particles.

CONSTITUTION: High-purity copper, e.g. electric copper of about 99.99% purity, is dissolved in nitric acid. A solution of (preferably a solution in a high concentration of about 200g/l) of a neutralizing agent (preferably NH_4HCO_3) consisting of an ammonium salt is then added to neutralize the resultant copper nitrate solution (preferably in $\leq 55\text{g/l}$ Cu concentration) and afford fine primary particles. In this case, the stirring speed is preferably $\leq 350\text{r.p.m.}$ and the neutralizing agent is added for a time within the range of 40-50min. The resultant aggregates of the primary particles are then washed with pure water, filtered and dried at 70°C . The dried particles are subsequently calcined at a temperature within the range of $200\text{-}400^\circ\text{C}$ to provide fine copper oxide powder.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-145422

⑬ Int. Cl.⁵
C 01 G 3/02

識別記号 庁内整理番号
8216-4G

⑭ 公開 平成2年(1990)6月4日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 微細酸化銅粉末の製造方法

⑯ 特 願 昭63-296727

⑰ 出 願 昭63(1988)11月24日

⑱ 発 明 者	館 屋	三 雄	東京都八王子市暁町2丁目9番10号
⑲ 発 明 者	石 川	雄 一	東京都八王子市横川町870番地21
⑳ 発 明 者	柳 川	学	東京都八王子市戸吹町277番地1
㉑ 発 明 者	阿 部	正 春	東京都八王子市戸吹町277番地1
㉒ 出 願 人	同和鉱業株式会社		東京都千代田区丸の内1丁目8番2号
㉓ 代 理 人	弁理士 丸岡 政彦		

明 細 書

1. 発明の名称

微細酸化銅粉末の製造方法

2. 特許請求の範囲

高純度銅を硝酸に溶解して得られる硝酸銅溶液にアンモニウム塩からなる中和剤を添加して溶液を中和することにより、液中に生成する微細な1次粒子を得る第1工程:

第1工程で得られた1次粒子を水洗した後、濾過して乾燥する第2工程:および

第2工程で得られた乾燥粒子を焼成してCuO粉末を得る第3工程:

からなることを特徴とする微細酸化銅粉末の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は顆粒状で得られる微細酸化銅粉末の製造方法に関し、特に極微細で超電導物質として有効なペロブスカイト型構造の得やすいCuO粉末の製造方法に関する。

〔従来技術〕

従来、酸化銅を得る方法としては、銅水溶液を中和剤で中和して得られる銅水酸化物又は塩基性銅塩を大気中で焼成する方法や、硫酸銅溶液にNaOHを添加し、90℃前後の液温で中和して直接CuOを得る方法などが公知である。

これらの製造方法によって得られるCuO粉末は通常8~10μmの範囲の比較的均一な粒子径を持つ粒子からなるものであり、ペースト剤等に使われている。

一方、近年の技術革新は超電導材の分野においても進展が目ざましく、超電導材製造用原料として種々の化合物が用いられるようになっている。CuO粉末も他の化合物との混合により超電導材をつくるための好ましい原料の1つとしてしきりに用いられているが、使用の目的上、粒子が、より微細で、より活性があり、且つ純度の高いものであることが望まれている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、従来の製造法によって得られる

CuO 粉末は粒子径がまだ十分に微小ではなく、また活性度や純度の面でも超電導材の原料として使用するためには問題があり、前述の要望される性質を全て備えているCuO 粉末を得ることは至難とされていた。

【課題を解決する為の手段】

本発明者等は、かかる問題を解決する為鋭意研究を行なった結果、中和剤の種類や、反応における温度その他の諸条件を適切に定めることによって、中和法により超電導材製造用原料として好適なCuO 粉末を製造できることを見出した。即ち、本発明は、上記課題解決の手段として、

高純度銅を硝酸に溶解して得られる硝酸銅溶液にアンモニウム塩からなる中和剤を添加して溶液を中和することにより、液中に生成する微細な1次粒子を得る第1工程；

第1工程で得られた1次粒子を水洗した後、濾過して乾燥する第2工程；および

第2工程で得られた乾燥粒子を焼成してCuO 粉末を得る第3工程；

3

確認した。

本発明の実施において中和剤としてはアンモニウム塩を用いたが、これは超電導材の有害物質の1つであるナトリウムを含まない中和剤を用いることが好ましいからである。これらの中でも、炭酸水素アンモニウム(NH_4HCO_3)は特に優れた中和剤の1つであることを確認した。原料溶液の銅濃度については、従来、稀薄銅溶液に対して濃厚中和剤の投入を行って微細な中和生成物を回収している傾向があるが、ハンドリング液量低下によるロス低減や設備規模の縮小という経済性の面からは、生成粒子の微細化に支障がない限り銅濃度を高く設定することが望ましいと考えられる。このような観点から検討した結果、本発明においてはCu 濃度は55g/l以下とすることが好ましく、60g/l以上では均一な中和の継続が困難であることを確認した。中和剤濃度としては、上述と同様の理由から生成粒子の微細化に対する影響が許容できる範囲にある濃厚濃度として、200g/l前後の NH_4HCO_3 溶液を用いるのが

5

からなることを特徴とする微細酸化銅粉末の製造方法を提供するものである。

【作 用】

本発明を達成する過程で、各種の条件試験を行ない、それぞれについて以下のような最適条件を見出した。

反応装置としては、第1図に示す中和反応装置を用い、攪拌条件、中和反応温度等を厳密に制御した。この装置では、中和反応の温度を ± 0.5 ℃の変動範囲に制御することが可能であり、また中和剤添加の制御については、微量定量ポンプを使用し、ポンプの稼動時間を所定の時間に設定出来る構造とした。

銅溶液としては、安価な硝酸銅溶液ではなく硝酸銅溶液を用いた。これは超電導材の有害物質の1つである硫酸分が反応工程において混入することを防止するためである。

出発原料としては、最終製品が所望の純度を持つものとする為には99.99%程度の電気銅等の高純度銅を用いる必要があることを試験により

4

最適であることがわかった。中和反応時の液温は、28℃以下にコントロールすれば、微細な1次粒子が得られるが、30℃以上の液温では1次粒子の肥大化が生じることがわかった。このため本発明の好ましい実施態様では 26 ± 0.5 ℃の範囲にコントロールした。

攪拌強度については、350rpm以下の攪拌速度では微細な粒子を得ることができるが、600rpm以上の強攪拌では得られる粒子が全てフレーク状であることが試験により確認された。このことは、大規模な装置による実際の操業においても、攪拌強度を適度に制御する必要があることを示唆している。

中和剤の投入時間に関しては、20分以内の急速な中和では充分な核生成が得られず、逆に60分以上かける長時間中和では1次粒子及び2次粒子の肥大化傾向が窺われることが判明し、最適条件として40～50分の範囲で行なうのが好ましいことが理解された。

第2工程での水洗・乾燥は、第1工程で得られ

6

た1次粒子の凝集体(2次粒子)を純水で洗浄した後、濾過して自然対流型乾燥器により70℃で乾燥することにより行なった。

次いで得られた乾燥物を、200～400℃の範囲で焼成し、活性のCuO粉末を得た(第3工程)。焼成温度が200℃未満の低温焼成では、完全にCuOへ変換させるためには長時間の焼成時間が必要となり、逆に500℃以上の高温焼成では、2次粒子(凝集体)の焼結が起きることを確認した。

即ち、超電導混合仕様実施時において1次粒子への完全分散を保証するためには、焼成温度を500℃以下、好ましくは400℃以下とする必要がある。

以下、本発明の詳細を実施例により説明する。
実 施 例

A鉱山の電気銅(品位99.99%)を出発原料として、銅1Kgに対して61%1級硝酸3.4gの配合で溶解した濃厚液を、純水にて稀釈した銅水溶液(1)(Cu 50g/g, pH=1)4gを第1図

7

で一昼夜行なった(第2工程)。

次いで得られた乾燥物をステンレス製バットに移して、約3時間、300℃前後の温度で焼成したところ、以下の品位のCuOを得た。

Cu 79.15%	Fe 1.8ppm
Ni 0.2ppm	Cr <0.2ppm
Pb <0.5ppm	SO ₂ <5ppm
Ca 1.9ppm	Na <0.5ppm

以上のようにして得られたCuOは、4Nグレードのものであって、超電導仕様において有害とされるS、Na、FeおよびNi各有害元素の含有値が非常に低いことがわかる。

【発明の効果】

本発明の方法で得られたCuO粉末は、これを混合において、Ba、Y、Ti等の各種酸化物と所定量混合することにより、超電導用材料を製造することができるが、混合時において容易に1次粒子(200～600Å)に分散する為、最終仕様の達成時においては超微粉末としての望ましい混和特性を発揮するものである。

8

に示す中和装置内の中和槽(10gビーカー)(2)に移入した。

次いで、中和剤溶液(3)を入れた容器から、微量定量ポンプ(5)で、中和剤としてのNH₄HCO₃溶液200g/g(26℃)を、銅水溶液の入っている10gビーカー(2)に少量ずつ連続的に注入した。

中和反応の条件として、反応温度は26℃前後になるように温度コントローラ(9)を用いて恒温槽(4)内の温度を調節すると共に、中和槽の攪拌機(6)の攪拌速度を300rpmとして45分間かけて中和した。中和反応終了後のpHは、5.75であった。

中和反応により生成した1次粒子の大きさは200～600Åの範囲内にあり、これら1次粒子が顆粒状に凝集した2次粒子(凝集体)の粒径は0.5～2.0μmであった(第1工程)。

第1工程で得られた2次粒子(凝集体)を、濾過した後1回約3gの純水を用い、計2回の水洗濾過を行なった。乾燥は低温乾燥器を用い70℃

8

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の方法を実施するための中和反応装置の構成を示す概念図である。

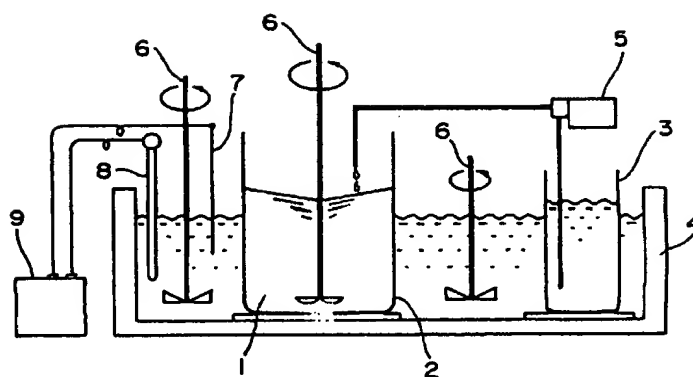
符号の説明

- | | |
|------------|----------------|
| 1-銅水溶液 | 2-中和槽(10gビーカー) |
| 3-中和剤溶液 | 4-恒温槽 |
| 5-微量定量ポンプ | 6-攪拌機 |
| 7-熱電対 | 8-投入ヒーター |
| 9-温度コントローラ | |

特許出願人 同和鉱業株式会社

代理人 弁理士 丸岡政彦

第 1 図



1: 銅水溶液
3: 中和剤溶液
5: 微量定量ポンプ
7: 熱電対
9: 温度コントローラ

2: 中和槽 (10ℓビーカー)
4: 恒温槽
6: 攪拌機
8: 投込ヒーター